



TITLE:

内部自由度をもつハミルトン系について(複雑な多谷ポテンシャルエネルギー面上で生起する動力的諸問題-力学的決定性と統計性の中間領域を探索(第2回)-,研究会報告)

AUTHOR(S):

首藤, 啓

CITATION:

首藤, 啓. 内部自由度をもつハミルトン系について(複雑な多谷ポテンシャルエネルギー面上で生起する動力的諸問題-力学的決定性と統計性の中間領域を探索(第2回)-,研究会報告). 物性研究 2002, 78(4): 412-415

ISSUE DATE:

2002-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97262>

RIGHT:

内部自由度をもつハミルトン系について

首藤 啓

東京都立大学 大学院理学研究科
shudo@phys.metro-u.ac.jp

液相にある水分子の動力学にはべき的な緩和が観測される [1, 2]. このことは、以下の理由で、ハミルトン力学系としての新しい問題を提起しているように見える.

ハミルトン系では、位相空間に安定領域 (トーラス) が存在すると、その近傍の軌道は安定領域に引きづられ、位相空間全域を経巡るのに長い時間を要する. その結果、力学量の緩和過程に、通常の強いカオス系で期待される指数的緩和から外れたものが観測される. 特に、自由度の低い系では、相関関数のべき的な振る舞いがしばしば現れる. ここでトーラスと呼んでいるものは、系の自由度の次元 N に対する N 次元トーラス T^N のことである. 考えているハミルトン系が、可積分系からのずれが十分小さいと、そのようなトーラスは位相空間中で正の体積をもつことが知られている (KAM の定理).

大自由度極限においても、位相空間のトーラスが軌道の長時間振る舞いに影響を及ぼし得るか? という問題は、統計力学の基礎づけ、という点からも、また、現実に観測される大自由度系の示すさまざまなタイムスケールの起源、という観点からも重要である. しかしながら、 N 次元トーラスの存在を保証する摂動論、および、格子振動系をはじめとする数値計算は多くの場合、 N 次元トーラスが系が位相空間のなかで占める体積は系の自由度の増大と共に小さくなることを予言する. さらに、トーラス近傍の長時間滞在 (Nekhoroshev の評価) も、自由度が大きい極限では強い拘束にはなり得ない. 仮にこのことが正しいとすると、ハミルトン系の近可積分的な描像は、大自由度系では特別な意味をもたないことになる (もちろん、巧妙に準備される、特別な初期条件は除くとして).

一方、液相状態にある水分子は、大自由度系であるにもかかわらず、観測量によっては遅い緩和過程が見られる. 双曲的な力学系には緩和を遅らせる要因は全くないので、この事実、液相水分子の位相空間中に「何らかの意味で」カオス軌道以外の不変部分構造があることを意味する. しかし、それを単に、「 N 次元トーラスよりも次元の低い不変構造が位相空間中に自己相似的な階層をもって存在しているから」というステートメントに押し込めてしまうと、以下のさまざまな大事な問題に答えることができない.

水の問題を離れてまず一般論として、位相空間中に低次元不変部分構造が、体積をもたないにも関わらず緩和にどの程度まで異常をもたらし得るか? という問題がある. これは、何も自由度の高い系に限ったことではなく、例えば、2 次元スタジアムビリヤード系で、bouncing ball mode や whispering gallery mode が、ビリヤード系の相関関数にどの程度影響を及ぼすか? といった、より単純な問題の中に既にある. 細かく言うと、bouncing ball mode は、ビリヤード問題の 2 次元バコフ座標中で 1 次元の不変構造であり、全体の位相空間の中では余次元 1 であるが、whispering

gallery mode は、さらに低い次元の不変構造である。不変構造のもつ余次元が大きくなっていったとき、それが全体の緩和特性に影響を及ぼし得るものなのかどうか、今のところ確実な結論はない。仮に、低い次元をもつ不変構造が緩和過程・拡散過程に影響を及ぼすことが少ないにも関わらず、緩和過程に異常が見られるようなことがあれば、それは初期条件の選択、という、いわば「力学系の外」の問題が絡んでくることになる。generic に選んだつもりの初期条件が「ふだん力学系が使っている」位相空間の中になく、低い次元の不変構造上についていることがあるか？もしあるとすれば、それはどのような条件で起こるか？という問題である。

液相水分子に観測される緩和過程において、遅い緩和が見られることの要因を、 N 次元トラス以外の低次元不変部分構造の存在に求めることは良いとしても、なぜそのような構造が水に限って現れるのか、という疑問に答える必要がある。この種の遅い緩和は水に限るものか？という問題である。実際、液相にある分子でも、アルゴンのような単原子分子系では、緩和の異常は観測されない [1]。なぜ、水分子では遅い緩和が見られアルゴンでは見られないのか？水素結合ネットワークのあるなし、といった結合の種類や形状の違いは力学系の言語には翻訳しにくい。分子の個性に由来する違い、という問題設定は、力学系の正当なアプローチからすると、ill-posed なものである可能性さえあるが、一方で、こういった類の問題に切り込むことができなければ、現実の分子の動力学を力学系の視点から捉えることは難しくなるようにも思われる。

大自由度系の緩和を考える際に、どのような量をモニターするか？という問題は遅い緩和過程の発生機構を理解する上でひとつの鍵になる。水の分子動力学計算で得られる緩和の特性は、モニターする観測量に依存する。ある量を観測すると遅い緩和が顕著に見えるが、別の量に対しては指数的な速い緩和が起こる、といったことが見られる。観測量による緩和特性の違いを説明し、水分子の分子動力学計算を通して得られた動力学のさまざまな側面を consistent に解釈できるストーリーを考えることで、逆に、液相水分子の動力学をハミルトン力学系として、どのように捉えるべきか？という問題が浮かび上がってくる [3]。

ここでは、分子のもつ内部自由度の存在に着目する。力学系的な興味としてハミルトン系を考える場合、通常は、系の個別性をできるだけ捨象した観点が強調される傾向にある。さまざまな分子がもつヘテロな要素は極力排し、「一見」単純に見える力学系からいかに多様なダイナミクスが生まれるか？その本質は何か？という点が追求される。モデルがもつヘテロな要素は、いたずらにモデルを複雑にするだけの二義的なもの、として敬遠されがちに思われるが、大自由度系の多重のタイムスケール発生には実は欠かせない役者なのではないか？というのがわれわれの主張である [3]。

考え方のポイントは、液相水分子のハミルトニアンを、近可積分なハミルトン系とはみなさずに、内部自由度をもつ複数（水分子の場合は、並進と回転の2つ）の部分系から成る系とみなすことにある。各内部自由度の運動のタイムスケールの比を small parameter とみなし、系全体を、遅い運動に速い運動という摂動が入ったもの、と考えることにより、近可積分系に対して行われてきたハミルトン系の摂動論を実行することができる [4, 5]。特に、内部振動と並進運動の2つの部分系がそれぞれ多数の自由度をもつような系でも、部分系間のエネルギーのやり取りだけに注目する限り

では Nekhoroshev 型の遅い緩和が厳密に示される [5]. この機構は, 大自由度系における遅い緩和発生を説明するひとつの有力なシナリオとなり得よう.

もちろん, 液相にある水分子の動力学が, このような数学的に厳密に示される微弱摂動領域にあることはないが, なぜ, 水のダイナミクスに $1/f$ 的な緩和が見られるか? という疑問に対する, ハミルトン力学系理論としてもっとも自然な描像は, いわゆる近可積分系的なものではなく, 分子のもつヘテロな構造, 内部自由度間のタイムスケールの差が存在する, ということである [3]. (講演で触れたように, Nekhoroshev の評価に対応する領域で, 観測量のパワースペクトルがいかに振る舞うか? という点についての最近の厳密な結果によると, ハミルトン系でしばしば観測される誘導現象ですら, Nekhoroshev 評価の範囲を越えたものであることがわかる [6].)

水分子に限らず, 近可積分系の形では書けないハミルトン系に対しても遅い緩和を説明するストーリーが存在することは, 自由度の大きい分子の動力学を考えていく上では重要である. 事実, 図 1, 2 に示すように, 個別の分子の緩和はデバイ的であるにも関わらず, 部分系全体の緩和に長い相関が現れることは, 回転と並進のタイムスケールの分離が存在するメチルアルコールなどの液体などでも同様に見られる [7].

本稿は, 斎藤真司氏 (名大理) 並びに, 安田亮一氏 (都立大理) との共同研究をもとに書かれたものであることを付記します.

参考文献

- [1] M. Sasai, I. Ohmine and P.G. Wolynes, J. Chem. Phys. **89**(1988) 3045.
- [2] S. Saito, Doctor Thesis(The Graduate University for Advanced Studies, 1994).
- [3] 首藤 啓, 斎藤真司, 物性研究 **73**(1999) 63; 首藤 啓, 数理科学 No. 459(2001)19.
- [4] G. Benettin, L. Galgani and A. Giorgilli, Commun. Math. Phys., **113**(1987)87; O. Baldan and G. Benettin, J. Stat. Phys., **62**(1991)201.
- [5] G. Benettin, L. Galgani and A. Giorgilli, Commun. Math. Phys., **121**(1989)557.
- [6] M. Guzzo and G. Benettin, *A spectral formulation of the Nekhoroshev theorem and its relevance for numerical and experimental data analysis*, (preprint 2000).
- [7] A. Shudo, R. Yausda and S. Saito, in preperation.

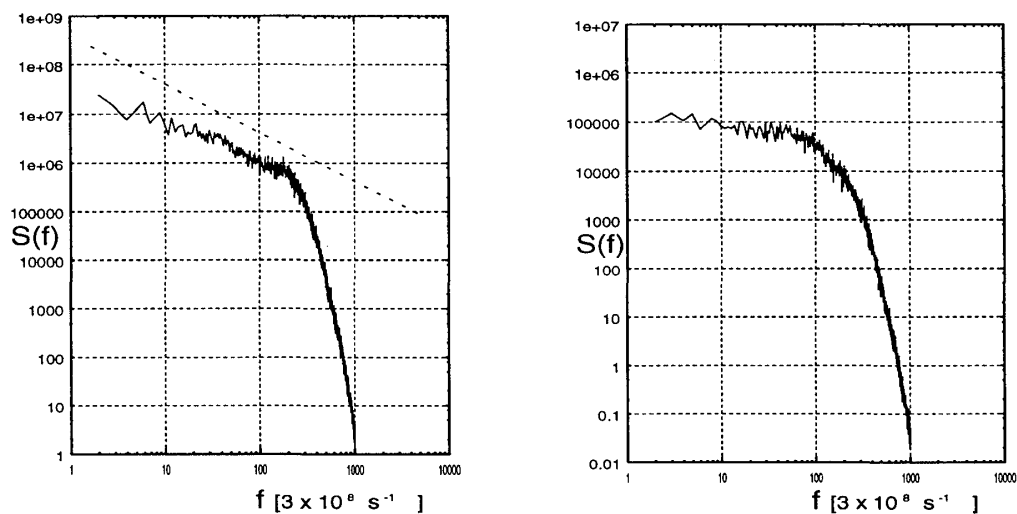


図 1: 水分子の全並進エネルギーのパワースペクトル (左図), 勝手に選んできた 1 分子の並進エネルギーのパワースペクトル (右図). シミュレーションの条件は, 粒子数 64, 温度 300K で, 周期境界条件. 左図中の点線は $1/f$.

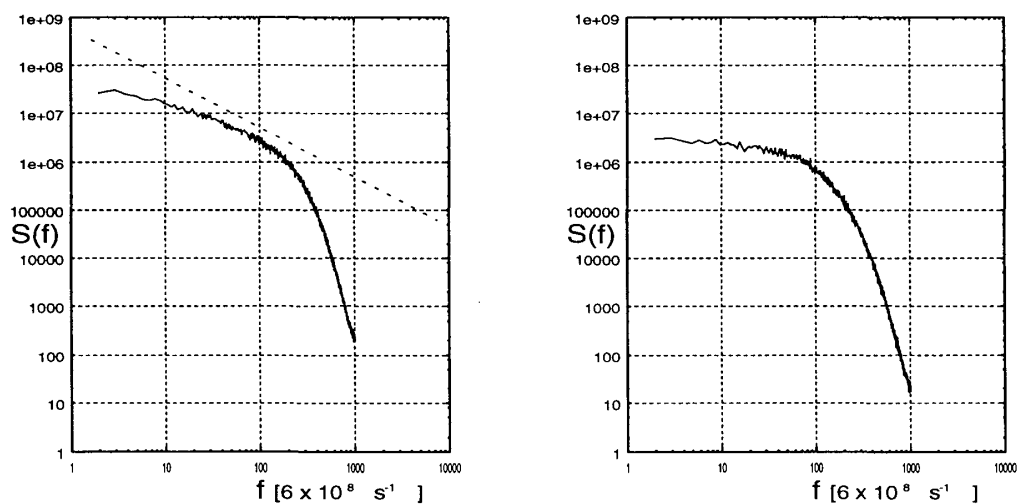


図 2: メチルアルコール分子の全並進エネルギーのパワースペクトル (左図), 勝手に選んできた 1 分子の並進エネルギーのパワースペクトル (右図). シミュレーションの条件は, 粒子数 64, 密度 0.791 g/cm^3 , 温度 293K で, 周期境界条件. 左図中の点線は $1/f$.